

椰壳对水中亚甲基蓝的吸附研究

王春英 李俊南 林鸿鹏 刘 茹 黄晓霞

(嘉应学院化学与环境学院,梅州 514015)

摘 要 以椰壳为吸附剂,研究了温度、pH、粒径和共存阳离子等因素对其吸附亚甲基蓝的影响及吸附特性。结果表明:椰壳对亚甲基蓝吸附快速,10min 内吸附量达到平衡吸附量的 90%;伪二级动力学方程较好地描述了其吸附行为;吸附过程受颗粒内扩散与液膜扩散的共同影响。温度对吸附的影响较小;pH=4~12 范围内椰壳对亚甲基蓝的吸附较好;亚甲基蓝初始浓度的增加、椰壳粒径的减小以及共存阳离子的存在,均有利于提高其对亚甲基蓝的吸附量。

关键词 亚甲基蓝,椰壳,吸附

Adsorption characteristics of methylene blue in aqueous solution by coconut shell

Wang Chunying Li Junnan Lin Hongpeng Liu Ru Huang Xiaoxia

(School of Chemistry and Environment, Jiaying University, Meizhou 514015)

Abstract The adsorption characteristics of methylene blue (MB) from aqueous solution onto coconut shell (CS) were investigated by parameters such as temperature, solution pH, particle size and competitive cation. The results indicated that CS adsorbed MB in a short time and the adsorption achieved 90% of equilibrium absorption in 10 minutes. The kinetic experimental results were best adjusted to the pseudo second order model. The results showed that the sorption process was influenced and controlled by intra-particle diffusion and liquid film diffusion. The temperature had less influence on adsorption for CS. The CS adsorbed MB effectively from wastewater at pH=4~12. The increasing of MB initial concentration, the decreasing of CS particle size and the existing of cation were in favour of improving the adsorption capacity of MB onto CS.

Key words methylene blue, coconut shell, adsorption

纺织印染工业是我国重要的传统工业,也是工业用水大户,在生产加工中排放大量的印染废水^[1-2]。印染废水中含有各种难于生物降解的有机染料、助剂,其色度高、成分复杂、水质变化大,属于难处理的工业废水。此类废水通常以生化处理为主,并辅以化学氧化、光催化、混凝沉淀、膜分离和吸附法等^[3-4]。其中,吸附法由于工艺简单、易于操作等特点应用较多,但活性炭、沸石和膨润土等吸附剂成本较高或受产地、吸附性能等因素限制,应用受到制约。因此高效、廉价的吸附材料的开发成为近年来研究的热点。

我国海南盛产椰子,椰壳资源丰富,但大部分椰壳被废弃或用作燃料,很少一部分用于工业加工生产床垫、绳子等低附加值产品^[5-6]。有研究者将椰壳用作厌氧滤池的填料^[7],也有研究者将椰壳制成活性炭用于吸附^[6,8],但制成活性炭需用 NaOH 或

(NH₄)₂HPO₃ 等进行活化且产率偏低。目前直接利用未经碳化处理的椰壳作为吸附材料的研究尚鲜见报道,基于降低吸附剂制备成本和开发椰壳的资源化利用途径的考虑,本研究以椰壳为吸附剂,研究其对亚甲基蓝的吸附特性和影响因素,并从动力学的角度探讨了椰壳吸附亚甲基蓝的机制,初步探索了椰壳在印染污水处理中的应用。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

青壳椰子,市购;亚甲基蓝、氢氧化钠、硫酸铵、硫酸钠、硫酸、氯化钠,均为分析纯;实验用水为去离子水。

紫外-可见分光光度计(Cary 300 型);pH 计(PHS-3 型);电子天平(ME204 型);气浴恒温振荡器(ZD-85 型);鼓风干燥箱(DGX-1-9053B-1 型);离

基金项目:广东省自然科学基金(2015A030313640);广东省大学生创新训练计划项目(201410582029)

作者简介:王春英(1976-),女,硕士,高级实验师,主要从事污水处理的研究。

心机(800B型);高速粉碎机(WK-400B型)。

1.2 实验材料

将青壳椰子外壳用去离子水清洗并置于鼓风干燥箱 60℃ 烘干,粉碎机粉碎后置于干燥器中待用(除粒径影响实验外,所用椰壳为 60~100 目)。

1.3 吸附实验

椰壳吸附亚甲基蓝的动力学实验:准确称取等量椰壳于 500mL 烧杯中,分别加入 250mL 不同浓度的亚甲基蓝溶液,在 25℃ 下置于恒温磁力搅拌器上搅拌,间隔一定时间取样,过滤后测定溶液中亚甲基蓝的浓度。

椰壳吸附亚甲基蓝的等温吸附实验:准确称取定量椰壳于 150mL 具塞锥形瓶中,加入 100mL 200mg/L 亚甲基蓝溶液,分别于 20、30 和 40℃ 在恒温振荡器中振荡一定时间后取出,过滤后测定溶液中亚甲基蓝的浓度。

影响因素实验:(1)溶液 pH=1~12;(2)亚甲基蓝浓度为 100~1600mg/L;(3)椰壳粒径 20、40、60 和 100 目;(4)共存离子分别为 NH_4^+ $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$, Na^+ (NaCl , Na_2SO_4)。

1.4 测试及计算方法

溶液中亚甲基蓝浓度的测定采用分光光度法。待测溶液用 0.45 μm 滤膜过滤,在波长 664nm 处测定滤液的吸光度,根据郎伯比尔定律,用标准曲线法计算亚甲基蓝的质量浓度。

椰壳对亚甲基蓝的吸附量计算方法见式(1):

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

式中, q 为椰壳对亚甲基蓝的吸附量,mg/g; C_0 为溶液中亚甲基蓝的初始浓度,mg/L; C_e 为溶液中亚甲基蓝的平衡浓度,mg/L; V 为溶液的体积,L; m 为椰壳的质量,g。

2 结果与讨论

2.1 吸附时间和吸附动力学分析

椰壳对 3 种不同初始浓度亚甲基蓝溶液的吸附

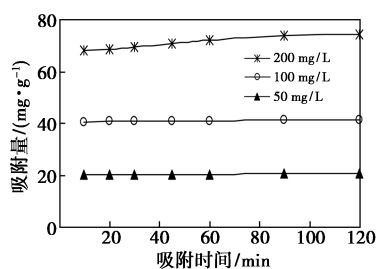


图 1 椰壳纤维对亚甲基蓝的吸附平衡曲线图

平衡曲线见图 1。由图可知,椰壳对亚甲基蓝的吸附大致分为两个阶段,初始 10min 内的快速吸附阶段,吸附量达到平衡吸附量的 90% 以上;10min 以后的慢速吸附阶段,该阶段吸附量缓慢增加并逐渐达到吸附平衡。因此椰壳吸附亚甲基蓝时,吸附反应可以控制在较短的时间内。

将图 1 的吸附数据分别用伪一级动力学方程、伪二级动力学方程、颗粒内扩散模型和 Body 模型进行拟合^[9-10],见式(2)~式(5)。对吸附机理进行分析,拟合图形和拟合所得动力学参数见图 2 和表 1。

$$\frac{1}{q} = \frac{k_1}{q_e t} + \frac{1}{q_e} \quad (2)$$

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

$$q = k_p t^{0.5} + C \quad (4)$$

$$B_t = -0.4977 - \ln(1 - \frac{q}{q_e}) \quad (5)$$

式中, q 为 t 时刻椰壳对亚甲基蓝的吸附量,mg/g; q_e 为亚甲基蓝的平衡吸附量,mg/g; k_1 为伪一级吸附速率常数; k_2 为伪二级吸附速率常数; k_p

为扩散速率常数; C 为常数; B_t 为 $\frac{q}{q_e}$ 的数学函数。

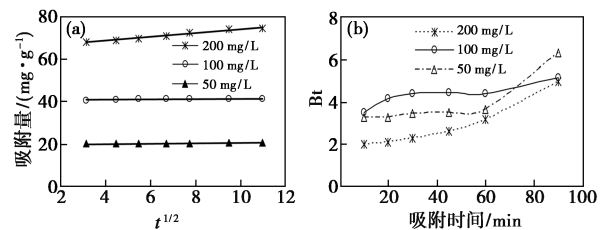


图 2 吸附动力学拟合曲线图

[(a)颗粒内扩散模型;(b)Boyd 模型]

表 1 椰壳对亚甲基蓝的吸附动力学参数

$C_0/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	50	100	200
q_e 实验/ $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	20.49	41.33	74.17
伪一级动力学			
k_1	0.2154	0.1694	0.9412
q_e	20.33	41.32	73.53
R^2	0.4877	0.8892	0.7255
伪二级动力学			
k_2	0.0720	0.0837	0.0066
q_e	20.58	41.32	75.19
R^2	0.9999	1.0000	0.9998
颗粒内扩散模型			
k_3	0.0687	0.0770	0.8781
C	19.725	40.485	65.030
R^2	0.8892	0.8394	0.9758

由表可知,伪二级动力学方程的 R^2 最大,其次

是颗粒内扩散模型,伪一级动力学方程的 R^2 相对较差,且伪一级动力学方程计算的平衡吸附量均低于实验所得吸附量,可见椰壳对亚甲基蓝的吸附过程可以较好地用伪二级动力学方程来描述。比较表中的伪二级吸附速率常数 k_2 可以发现,亚甲基蓝初始浓度 50mg/L 的溶液吸附速率小于初始浓度为 100mg/L 时,而亚甲基蓝初始浓度为 200mg/L 时的吸附速率最小,这可能是因为浓度为 50mg/L 时亚甲基蓝浓度偏低阻碍了亚甲基蓝与椰壳的接触进而影响了吸附速率的提高;而浓度为 200mg/L 时亚甲基蓝和椰壳可以充分接触,可以较早的从快速吸附阶段进入了慢速吸附阶段。

从图 2(a)和表 1 可以看出,颗粒内扩散模型的常数 C 不为 0, q 与 $t^{1/2}$ 的直线不通过原点,这表明颗粒内扩散不是唯一的控速步骤;Boyd 模型用于辨别吸附过程的影响因素,用 B_t 对 t 作图,如果所得图形为线性且经过原点,则液膜扩散是唯一的速率控制步骤^[11]。由图 2(b)可知,椰壳纤维对亚甲基蓝吸附的 Boyd 模型整个图形非线性且未经过原点,这表明液膜扩散也不是吸附速率的唯一控速步骤。可见椰壳对亚甲基蓝的吸附过程受颗粒内扩散与液膜扩散的共同影响。

2.2 吸附等温线分析

在 3 种温度下,利用等温吸附实验数据绘制的平衡吸附量和吸附平衡浓度之间的关系曲线见图 3。采用 Freundlich(F,式 6)和 Langmuir(L,式 7)等温线对图 3 的吸附数据进行拟合,拟合参数见表 2。

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (7)$$

式中, q_e 同上; C_e 为亚甲基蓝的平衡吸附浓度, mg/L; K_F 为 F 方程吸附速率常数; K_L 为 L 方程吸附速率常数; $1/n$ 为常数。

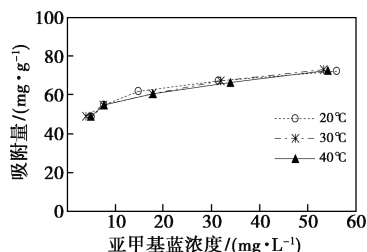


图 3 不同温度下吸附等温线变化趋势

由图可知,随着溶液中亚甲基蓝平衡浓度的增加,椰壳对亚甲基蓝的平衡吸附量升高并逐渐趋于

表 2 椰壳对亚甲基蓝的吸附等温线参数

温度/℃	F 方程			L 方程		
	K_F	$1/n$	R^2	K_L	q_m	R^2
20	38.905	0.1583	0.9691	0.3719	74.07	0.9936
30	39.958	0.1504	0.9957	0.5261	70.92	0.9288
40	38.651	0.1566	0.9832	0.4064	71.94	0.9602

平衡;在实验的温度范围内,3 条吸附量曲线非常接近,可见温度对吸附的影响较小。由表 2 的拟合情况可以看出,20℃时 $R^2(F) < R^2(L)$,说明此温度下椰壳对亚甲基蓝的吸附比较符合 L 方程;30℃和 40℃时 $R^2(F) > R^2(L)$,表明这两个温度下椰壳对亚甲基蓝的吸附相对符合 F 方程。F 方程的参数 $1/n$ 的范围在 0.15~0.16 之间,一般认为 $1/n$ 介于 0.1~0.5 容易吸附,因此椰壳对亚甲基蓝的吸附属于易吸附。

2.3 各因素对椰壳吸附亚甲基蓝的影响

2.3.1 pH

将初始浓度为 200mg/L 的亚甲基蓝溶液,用硫酸和氢氧化钠调节 pH=1~12,椰壳投加量为 2g/L,置于恒温振荡器中于 25℃震荡 2h,考察溶液 pH 对椰壳吸附亚甲基蓝的影响,结果见图 4。

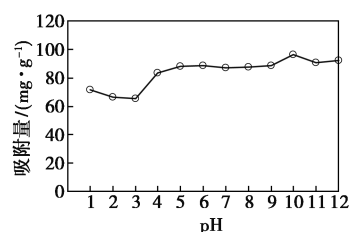


图 4 pH 对椰壳吸附亚甲基蓝的影响

由图可知,在 pH=1~3 时椰壳对亚甲基蓝的吸附量介于 65~71mg/g 之间,相对较低;在 pH=4~12 时,椰壳对亚甲基蓝的吸附量比较稳定,介于 83~96mg/g 之间。这种现象可能是因为 pH 较低时,溶液中 H^+ 浓度较大, H^+ 与溶液中带正电荷的染料离子存在竞争作用,不利于溶液中染料离子的吸附。

2.3.2 溶液初始浓度

考察亚甲基蓝初始浓度在 100~1600mg/L 范围内时,亚甲基蓝初始浓度对椰壳吸附亚甲基蓝的影响,结果见图 5。

由图可知,当溶液中初始亚甲基蓝浓度 C_0 从 100mg/L 升高到 400mg/L 时,椰壳对亚甲基蓝的吸附量 q 从 48.55mg/g 急剧升高到 108.25mg/g;

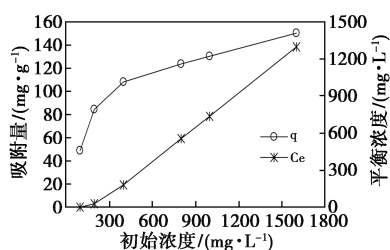


图5 溶液初始浓度对椰壳吸附亚甲基蓝的影响

C_0 在 400~1600 mg/L 范围内时,随着 C_0 的升高,吸附量 q 从 108.25 mg/g 升高到 150.66 mg/g,升高趋势逐渐减缓。可以看出随着亚甲基蓝初始浓度的增加,椰壳对亚甲基蓝的吸附量增大,但亚甲基蓝溶液的吸附平衡浓度 C_e 即吸附后处理水的亚甲基蓝浓度呈线性增长,增速超过吸附量的增长。可见,若要充分利用椰壳的吸附容量,可以分级投加椰壳吸附剂,以保证处理水达标排放。

2.3.3 椰壳粒径

将椰壳分别过 20、40、60 和 100 目筛,考察 25℃ 条件下粒径对椰壳吸附亚甲基蓝的影响,结果见图 6。

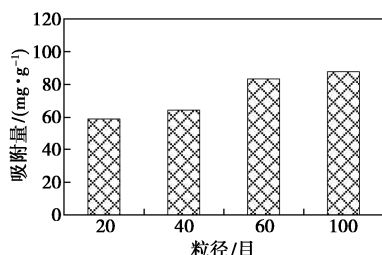


图6 椰壳粒径对椰壳吸附亚甲基蓝的影响

由图可知,椰壳粒径对亚甲基蓝的吸附量有一定影响。随着椰壳粒径减小,亚甲基蓝的吸附量逐渐增加,椰壳粒径从 20 目减小到 60 目时,亚甲基蓝的吸附量从 58.70 mg/g 增加到 83.02 mg/g;但粒径从 60 目减小到 100 目时,吸附量仅增加为 87.48 mg/g,吸附量增幅减小。可见椰壳粒径减小,表面积增加提供了更多的吸附点位,亚甲基蓝的吸附量相应增大;但粒径小于 60 目后,由于椰壳所具有的吸附点位总量有限,不能无限制增加,粒径大小对吸附量的影响作用减弱,吸附量增幅微小。

2.3.4 共存阳离子

印染废水成分复杂,在染色加工各工艺环节常添加多种盐类和助剂,导致废水中含有多种离子^[12-13],为了考察废水中常见的其他阳离子对椰壳吸附亚甲基蓝的影响,向浓度为 200 mg/L 的亚甲基蓝溶液中分别加入不同浓度的 NH_4^+ -硫酸铵、 Na^+ -氯化钠、 Na^+ -硫酸钠震荡吸附后测定溶液中亚甲基

蓝的浓度,计算吸附量,结果见图 7。

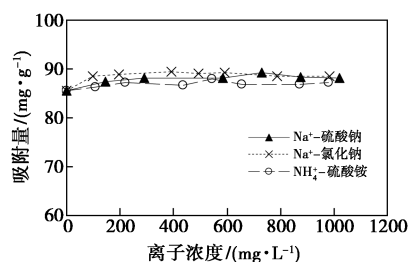


图7 共存阳离子对椰壳吸附亚甲基蓝的影响

由图可知,随着溶液中 NH_4^+ 、 Na^+ 浓度的升高,椰壳纤维对亚甲基蓝的吸附量略有升高。在 0~500 mg/L 的离子浓度范围内,加入硫酸钠的溶液中,椰壳对亚甲基蓝的吸附量比溶液中未加入离子时增加了 3%~4%,加入氯化钠和硫酸铵的溶液中吸附量增幅略低为 1%~3%;离子浓度超过 500 mg/L 后,随着离子浓度的增加,吸附量逐渐趋于稳定,比溶液中未加入离子时吸附量增加了 2%。这可能是因为溶液中加入氯化钠、硫酸钠等电解质后,离子浓度增加,发生盐效应导致“促染”^[13],从而吸附量增加;也可能是由于电解质的加入,改变了亚甲基蓝染料离子的空间分布,压缩了扩散双电层的厚度,促使亚甲基蓝更容易进入椰壳中,从而吸附量有所提高。总的来看,溶液中共存阳离子的存在有利于椰壳对亚甲基蓝的吸附,不同种类阳离子对吸附的影响差异较小。

3 结论

(1)椰壳是良好的吸附材料,可以快速吸附溶液中的亚甲基蓝,10 min 内吸附量可以达到平衡吸附量的 90%;其吸附过程可以较好地用伪二级动力学方程来描述,受颗粒内扩散与液膜扩散的共同影响。

(2)温度对吸附的影响较小;椰壳对亚甲基蓝的吸附量在溶液 pH=1~3 时较低,为 65~71 mg/g; pH=4~12 时吸附量较高,为 83~96 mg/g。

(3)亚甲基蓝初始浓度的增加,有利于提高椰壳对亚甲基蓝的吸附量;椰壳粒径减小,有利于提高亚甲基蓝的吸附量,但粒径小于 60 目后影响作用减弱。

(4)共存阳离子的存在有利于椰壳对亚甲基蓝的吸附,不同种类阳离子对吸附的影响差异较小。

参考文献

- [1] 汪晓军,顾晓扬,简磊.纺织印染厂废水的深度处理中试及工程应用[J].环境工程,2009,27(6):3-5.

(下转第 273 页)